

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/45121 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
9/058, C08G 18/10, 18/28

H01G 9/00,

(74) Anwalt: IRNIGER, Ernst; Troesch Scheidegger Werner  
AG, Schwänthenmos 14, CH-8126 Zumikon-Zürich (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH00/00660

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2000 (12.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
2317/99 17. Dezember 1999 (17.12.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): PAUL SCHERRER INSTITUT [CH/CH]; CH-5232  
Villigen PSI (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RICHNER, Roy  
[CH/CH]; Klarahofweg 23, CH-4058 Basel (CH).  
WOKAUN, Alexander [AT/CH]; Winkelstrasse 9,  
CH-5304 Eendingen (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CROSS-LINKING CARBON OR CARBON MATERIAL SUCH AS INDUSTRIAL CARBON  
BLACK AND ACTIVE CARBON, USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER  
CAPACITOR ELECTRODES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON KOHLE- BZW. KOHLENSTOFFMATERIALIEN, WIE INDUS-  
TRIERUSS UND AKTIVKOHLE SOWIE ANWENDUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON ELEKTROCHEMISCHEN DOP-  
PELSCHICHTKONDENSATORELEKTRODEN

(57) Abstract: The production of an active mass of electrochemical double layer capacitor electrodes or supercaps requires the use  
of a suitable, highly flat conductive material which is relatively inert. The aim of the invention is to provide an active carbon or carbon  
material which is suitable for the production of double layer capacitor electrodes, i.e. cross-linked carbon material which is produced  
by grafting an active precursor substance to the reactive sides or end groups in a carbon material and subsequently cross-linking these  
precursor substances with a polymer matrix or directly cross-linking the carbon material in the polymer network thus formed. A  
diisocyanate-terminated polymer is grafted to the reactive sides or end groups of the carbon material such as OH or COOH groups  
in order to cross-link the carbon material thus derived with polymers.

(57) Zusammenfassung: Für den Aufbau einer Aktivmasse von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden bzw. von  
sogenannten Supercaps wird ein geeignetes hochflächiges und leitendes Material benötigt, das relativ inert ist. Die vorliegende Er-  
findung hat zur Aufgabe ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches geeignet ist für die Herstellung von  
Elektroden von Doppelschichtkondensatoren. Es handelt sich dabei um vernetztes Kohlenstoffmaterial, wobei dessen Herstellung  
durch Aufpfropfen einer aktiven Vorläufersubstanz auf reaktive Seiten bzw. Endgruppen im Kohlenstoffmaterial und anschliessender  
Vernetzung dieser Vorläufersubstanzen mit einer polymeren Matrix oder direkter Vernetzung des Kohlenstoffmaterials in ein entste-  
hendes Polymernetzwerk erfolgt. Auf reaktive Seiten bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials, wie OH- oder COOH-Gruppen  
wird ein Diisocyanat terminiertes Polymer aufgefropft, um das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial mit Polymeren anschliessend  
zu vernetzen.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/45121 A1

Verfahren zur Vernetzung von Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien, wie Industrieruss und Aktivkohle sowie Anwendung für die Herstellung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chemisch aktivierten, vernetzbaren Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien sowie die Herstellung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden.

10 Doppelschichtkondensatoren bestehen aus zwei Elektrodenschichten, welche vorzugsweise porös ausgebildet sind, um eine möglichst grosse Oberfläche als Kontaktfläche mit einem Elektrolyten zu bilden.

Grundsätzlich ist für den Aufbau einer Aktivmasse einer derartigen Kondensatorelektrode bzw. eines sogenannten Supercaps nur  
15 ein geeignetes hochflächiges und leitendes Material nötig, das relativ inert ist. Bei den verwendeten Materialien hierfür sind Russe und Aktivkohlen bzw. generell Kohle- und Kohlenstoffmaterialien von grösstem Interesse. Die Verwendung von Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien in elektrochemischen Kondensatoren bildet  
20 einen markanten Fortschritt, weisen diese Materialien doch eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Dichte auf. Zudem lassen sich Kohlenstoffelektroden mit der erforderlichen grossen Oberfläche herstellen. Die Herstellung von Doppelschichtkondensatoren mit Kohlenstoffelektroden ist beispielsweise bekannt aus den US-Patenten US 2 800 616, US 3 648  
25 126, US 4 597 028, US 4 562 511, US 5 102 745, US 5 304 330, US 5 080 963, US 5 150 283, US 5 142 451 und US 5 862 055.

In den erwähnten Dokumenten wird Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial entweder in Pulverform verwendet oder als Faser bzw. als Ge-

webe. In den Schriften geht es aber primär um die Verminderung des inneren Widerstandes, beispielsweise aufgrund von internen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Kontakten, und weniger um die optimale bzw. optimierte Verwendung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials. Als Lösung zur Verringerung des internen Widerstandes wird in der Regel die Beschichtung bzw. Imprägnierung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials mit einem Metall wie beispielsweise Aluminium vorgeschlagen, oder aber dass das verwendete Pulver auf ein Metallsubstrat aufgetragen wird. Insbesondere das Herstellen und die Verwendung von Geweben aus Kohlenstofffasern und das anschliessende Beschichten beispielsweise mit Aluminium in sogenannten Plasmaverfahren ist relativ kompliziert und aufwendig.

Kohle bzw. Kohlenstoffmaterialien, wie Graphit, Russe, Aktivkohle etc., fallen, bedingt durch den Herstellungsprozess, in der Regel in Pulverform an. Deshalb ist es wohl richtig und sinnvoll, dass diese Materialien in Pulverform weiterverarbeitet und beispielsweise für die Herstellung von Doppelschichtkondensatoren verwendet werden. Deshalb aber muss das Material mit einem Binder zu einer formbeständigen Masse verarbeitet werden. Die Verwendung eines Binders bzw. eines Bindemittels in der Aktivmasse bringt jedoch einige Probleme mit sich.

Der Binder ist meist ein elektrischer Isolator und führt, da er die einzelnen Partikel untereinander verbindet, zu einer verschlechterten elektrischen Leitfähigkeit. Je mehr Bindemittel verwendet wird, desto schlechter wird die spezifische Kapazität (F/g), da der Binder nichts zu ihr beiträgt.

Bei der Verwendung von niedermolekularen Bindern oder von aushärtbaren Harzen wie sogenannten Reaktivharzen als Matrix sind

die involvierten Grundmoleküle genügend klein, um in die Poren des Aktivmaterials zu dringen und somit dessen Kapazität deutlich zu vermindern. Zudem können die in den Poren absorbierten Harzmoleküle nicht mehr in das Bindernetzwerk eingebunden werden, was zu einer Erhöhung des benötigten Bindemittelanteils führt.

Langkettige Bindemittel sind schwieriger homogen zwischen den Partikeln zu verteilen und benötigen ebenfalls einen erhöhten Anteil an Binder.

10 Die Binder liegen meist in gelöster oder suspendierter Form vor. Zur Anwendung in Aktivmassen müssen die Binder an der benetzten Oberfläche des Aktivmaterials adsorbiert werden. Das Aktivmaterial quillt aber bei einem gut benetzten Lösungsmittel normalerweise stark.

15 Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches geeignet ist für die Herstellung beispielsweise von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren.

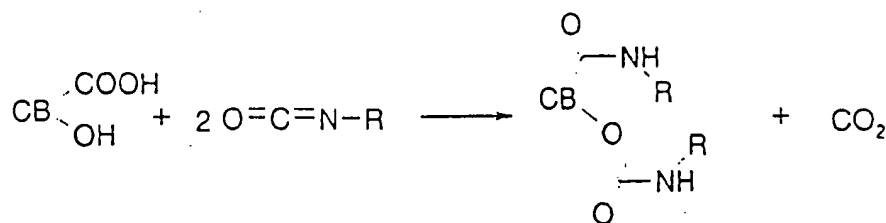
20 Genereller ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches insbesondere in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie verwendet werden kann für die Herstellung von gut leitenden, inerten Formkörpern.

Erfindungsgemäss wird ein Verfahren gemäss dem Wortlaut nach  
25 Anspruch 1 vorgeschlagen.

Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien wie z.B. Aktivkohle, Industrieruss, Graphit, Glaskohlenstoff, Kohlefasern, Buckminsterfullerene, Nanotubes sind Kohlenstoffprodukte, welche durch

thermische Behandlung von organischen Ausgangsstoffen erzeugt werden. Diese Produkte besitzen graphitähnlich aufgebaute polyaromatische Systeme als Grundeinheit. Diese sogenannten Graphenschichten bauen dann in wenig geordneter Weise das Material auf. Durch die Vielzahl der möglichen Ausgangsstoffe und deren chemischen Uneinheitlichkeit (für Aktivkohle werden auch Materialien wie Holz oder Torf eingesetzt) ergeben sich zahllose chemische Gruppen an den Rändern der sogenannten Graphenwaben. Diese chemischen Gruppen bestimmen dann zu einem grossen Teil das Benetzungsverhalten, die Korrosionsstabilität und die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffmaterials. Die Lösung der eingangs erwähnten Aufgabe sieht eine chemische Vernetzung der Aktivmaterialpartikel vor, welche mit genügend grossen Ausgangsmolekülen eine Adsorption in den Poren verhindert. Zudem erhöht die Derivatisierung der Oberfläche die Affinität gegenüber dem Quasi-Bindemittel.

Die chemischen Gruppen an den Rändern der Graphenschichten oder an der Oberfläche eines Trägers können für eine chemische Umsetzung bzw. für eine Vernetzung verwendet werden. Als einfaches Beispiel kann die Reaktion von phenolischen OH-Gruppen oder auch Carbonsäuren mit Isocyanaten gemäss dem nachfolgenden Schema I genannt werden.



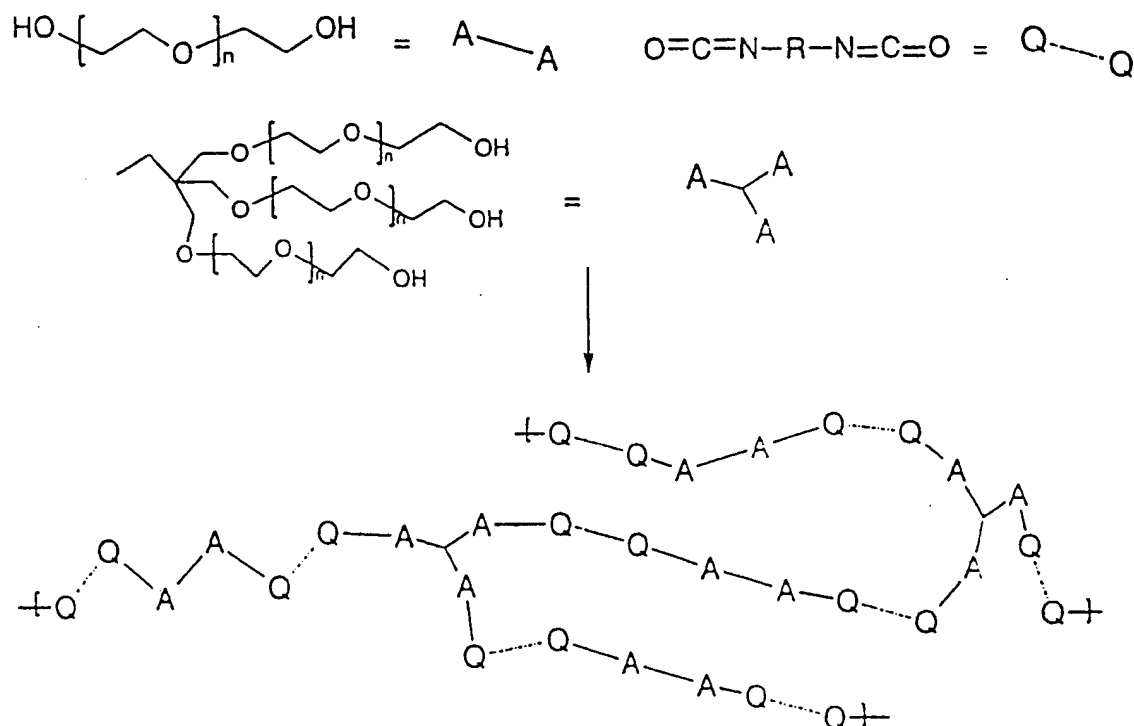
Im Stand der Technik werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um die Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien zu aktivieren,

- 5 -

- indem spezifisch reaktive Gruppen an das Kohlenstoffmaterial angehängt oder indem an chemische Restgruppen der Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen aufgepfropft werden. So beschreibt beispielsweise das
- 5 US-Patent 5 811 475 das Pfropfen von Polymeren auf Carbon Black. Im US-Patent 4 940 749 sowie der EP-A-0 272 127 werden die Herstellung und die Verwendung von sogenannten "Carbon black-graft-copolymeren" beschrieben, wobei ebenfalls auf das japanische Patent JP 00287921 hinzuweisen ist.
- 10 Weiter beschreibt das US-Patent 5 554 739 die Herstellung eines Kohlenstoffmaterials, aufweisend organische Gruppen, angehängt an das Kohlenstoffmaterial. Beschrieben wird das Aufpfropfen von Azoverbindungen. In allen erwähnten Schriften aus dem Stand der Technik geht es primär um die Aktivierung des Kohle- bzw.
- 15 Kohlenstoffmaterials, beispielsweise, um eine verbesserte Adsorption zu ermöglichen bzw. genereller, um die Oberflächeneigenschaften des Materials beeinflussen zu können. In keinem der erwähnten Dokumente wird die Möglichkeit der anschliessenden Vernetzung dieser Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien vorge-
- 20 schlagen, insbesondere unter Verwendung von aufgepfropften bzw. angehängten langkettigen Polymeren, um so die erforderliche Porosität in den beispielsweise hergestellten Doppelschichtkondensatorelektroden zu erzielen.

- Die oben im Schema I dargestellte Reaktion wird verwendet, um
- 25 beispielsweise ein mit Toluol-Diisocyanat terminiertes Polybutadiol-Präpolymer als sogenannte Vorläufersubstanz an das Kohlenstoffmaterial oder einen Träger zu binden. Dieses Präpolymer kann dann als Andockstelle für ein Polykondensat auf der Basis eines Polyurethans dienen. Dazu wird das derivatisierte Kohlen-
- 30 stoffmaterial mit einer Mischung von Diisocyanat und Polyether-

polyolen (Funktionalitäten 2 und 3) vernetzt. Die noch freien Isocyanatgruppen werden mit einer Alkoholgruppe reagieren und eine Urethangruppe bilden. An eine andere Alkoholgruppe des Polyether-polyols wird wiederum ein Diisocyanat binden usw. Der  
5 beispielsweise erwähnte Reaktionsvorgang ist nachfolgend in Schema II schematisch dargestellt.



Erfindungswesentlich ist nun, dass die Vernetzung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials derart erfolgt, dass die Vernetzung über grosse Moleküle, wie beispielsweise die erwähnten Präpolymere erfolgt, um eine möglichst hohe Porosität des vernetzten Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials zu gewährleisten. An sich ist es unerheblich, ob die Vernetzung über die Bildung von Urethangruppen erfolgt, oder aber, indem zunächst Azogruppen enthaltende Polymere auf das Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial aufgefropft werden, um anschliessend vernetzt zu werden. Auch ein

- 7 -

radikalisches Aufpolymerisieren von Polymeren an das Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial ist denkbar.

Bei dem im Schritt I des vorab dargestellten Reaktionsschemas II verwendeten Präpolymer handelt es sich vorzugsweise um ein Diisocyanat, welches auf eine COOH- oder OH-Gruppe aufgepfropft wird. Das Präpolymer wird erhalten ausgehend von einem Diol, wie beispielsweise Polybutendiol, beidseitig aufweisend eine Isocyanatgruppe, beispielsweise, indem das Diol mit Toluol-Diisocyanat umgesetzt wird. Ebenfalls eine Umsetzung mit Iso-  
10 phoron-Diisocyanat ist beispielsweise möglich.

Das nun erhaltene vernetzte Kohlenstoffmaterial eignet sich insbesondere für die Herstellung von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren. Dabei kann das vernetzte Kohlenstoffmaterial beispielsweise entweder als Paste zur Herstellung der  
15 Elektroden verarbeitet werden, im Siebdruck auf einen Träger aufgetragen werden, durch Extrusion auf eine Folie aufgebracht werden, oder in Netz, Schwamm oder Schaum auf einen Untergrund gewalzt werden. Die Paste kann beispielsweise durch Spritzguss auf eine Folie, ein Netz oder ein schwammartiges Substrat ver-  
20 gossen werden. Selbstverständlich handelt es sich bei den vorab angeführten Verarbeitungsverfahren lediglich um Beispiele, und irgendwelche andere Bearbeitungsprozesse bzw. Herstellprozesse für die Herstellung von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren sind möglich. So ist es beispielsweise auch möglich, das  
25 sich vernetzende Kohlenstoffmaterial direkt auf einen Ableiter wie Titandioxyd, Kohlefasergewebe, leitende Polymere oder ähnliche aufzubringen, welches Substrat beispielsweise mit dem reaktiven Präpolymeren derivatisiert wurde, um eine chemische Anbindung der Aktivmasse an den Ableiter zu erhalten.



- 8 -

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Pfropfreaktion mit reaktiven Gruppen eines Trägermaterials wie Kohlefasern, Matten, Geweben, metallischen Folien, Metalloxyden, leitendem Gummi, Kohlepapier und ähnliche stattfindet und zu einer verbesserten Haftung sowie Leitfähigkeit führt.

Nebst der beschriebenen Verwendung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen vernetzten Kohlestoffmaterialien können diese selbstverständlich auch für andere Anwendungen in der Elektronik bzw. Elektrotechnik verwendet werden.

- 10 Die Erfindung wird nun anschliessend anhand beispielsweise durchgeführter Versuche näher erläutert.

#### 1. Versuch (Pfropfung):

Die Prozedur wurde in einem Handschuhkasten unter Stickstoff durchgeführt, um jegliche Kontamination durch Wasser aus der Luft auszuschliessen. In einem 750 ml Vierhalssulfierkolben mit Tropftrichter und Rührer wurden 250 ml Tetrahydrofuran (THF) wasserfrei ( $<0,05\% \text{ H}_2\text{O}$ ) vorgelegt. Dann wurden 5,25 g 2,4-Toluoldiisocyanat-terminiertes Poly(1,4-butandiol) (TDI-PBD) mit einer mittleren Molmasse  $M_n$  von 1600 g/mol darin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 16,67 g des Russes Black Pearls 2000 (spezifische Oberfläche  $1475 \text{ m}^2/\text{g}$ , Primärpartikelgrösse 15 nm) der Firma Cabot, welches zuvor über Nacht unter Membranpumpenvakuum bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet wurde und unter Stickstoff aufbewahrt wurde mit 100 ml THF eingerührt, so dass eine sandartige Suspension entstand. Die Reaktion erreichte nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur einen Pfropfgrad von 25 % bezogen auf das Produkt. Der Pfropfgrad wurde mittels Umsetzung des Rohproduktes mit n-Butylamin und anschliessender potentiometrischer Rücktitration des überschüssigen Butylamins mit 0,1 N HCl bestimmt

werden. Eine thermogravimetrische Analyse des Produktes nach erschöpfender Extraktion des Rohproduktes mit Toluol in einem Soxhelettextraktor lieferte das selbe Ergebnis.

5    2. Versuch (Vernetzung):

Zu der Reaktionslösung nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 1 g Poly(ethylenglykol) (PEG,  $M_n$  1000 g/mol), 0,22 ml Trimethylolpropan-ethoxylat (TMP-EO,  $M_n$  740 g/mol) zuge-  
getropft und von dieser Reaktionssuspension innert 30 min.

- 10   Stränge extrudiert. Auch kann vom sich absetzenden Bodensatz eine Elektrode auf eine Folie pastiert oder in ein Netz gewalzt werden. Eine solchermassen erzeugte Elektrode weist in 1M acetonitrilischem Tetraethylammonium-bortetrafluorid (TEABF<sub>4</sub>) Elektrolyt typischerweise eine spezifische Kapazität von 40 F/g  
15   (bezogen auf die Aktivmasse) bei 0,01 Hz Wechselstrom von wenige mA auf. Diese Kapazität wird schon bei 0,1 Hz zu 90 % erreicht, wie in Diagramm 1 der beigegeführten Figur 1 dargestellt. Diagramm 1 zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit der Messfrequenz. Die Bestimmung der Kapazität erfolgt mittels Impedanzspektroskopie einer Einzelelektrode in  
20   einer Messzelle mit Dreielektrodenanordnung. Die Wechselstromamplitude beträgt 10 mV, die geometrische Elektrodenfläche ist 1 cm<sup>2</sup> und die physikalische Elektrodenoberfläche ist > 0,4 m<sup>2</sup>.

- Je nach der Viskosität, d.h. nach verwendeter Menge an Lösungsmittel kann die Reaktionsmasse auf verschiedene Arten mit einem  
25   elektrisch leitenden Material als Ableiter in Kontakt gebracht werden. Es kann als Paste gerakelt oder mit Siebdruck auf einen Träger gebracht, als Teig durch Extrusion auf eine Folie gebracht oder in ein Netz oder Schwamm gewalzt, sowie als Paste

- 10 -

durch Spritzguss auf eine Folie oder in ein Netz oder Schwamm vergossen werden.

Diagramm 1 in Figur 1 dargestellt zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit der Messfrequenz. Bestimmung  
5 der Kapazität erfolgt mittels Impedanzspektroskopie einer Einzelelektrode in einer Messzelle mit Dreielektrodenanordnung sowie folglich Parametern: Wechselstromamplitude 10 mV, geometrische Elektrodenfläche  $1 \text{ cm}^2$ , physikalische Elektrodenoberfläche  $> 0,4 \text{ m}^2$ .

10

- 11 -

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Kohlenstoffmaterialien, gekennzeichnet durch Aufpfropfen einer aktiven Vorläufersubstanz auf reaktive Seiten- bzw. Endgruppen im Kohlenstoffmaterial und anschliessender Vernetzung dieser Vorläufersubstanzen mit einer polymeren Matrix oder direkter Vernetzung des Kohlenstoffmaterials in ein entstehendes Polymernetzwerk.
2. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf reaktive Seiten- bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials wie OH- oder COOH-Gruppen ein Diisocyanat-terminiertes Polymer aufgepfropft wird, um das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial mit Polymeren anschliessend zu vernetzen.
3. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim erwähnten Vernetzer um ein Polydiol und/oder ein Polydiamin handelt.
4. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 3, bei welchem es sich bei dem erwähnten Vernetzer um Poly(ether)-diol, Poly(ester)-diol, Poly(ester)-diamin oder Poly(ether)-diamin handelt.
5. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf reaktive Seiten- bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials ein Diazoniumsalz eines Präpolymers aufgepfropft wird und das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial unter Verwendung von im Präpolymer enthaltenen reaktiven Gruppen in ein entstehendes Netzwerk radikalisch polymerisiert oder polykondensiert wird.

- 12 -

6. Verfahren zur Herstellung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren unter Verwendung eines vernetzten Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials wie insbesondere Aktivkohle, Industrieruss, Graphit, Glaskohlenstoff, Kohlefasern, Buckminsterfullerene, Nanotubes etc., hergestellt mittels einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial als Paste oder als Teig mittels Extrusion oder Spritzguss auf einen Träger bzw. einen leitenden Untergrund aufgebracht bzw. verarbeitet wird.

7. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem das sich vernetzende Material auf einen Ableiter wie  $\text{TiO}_2$ , Kohlefasergewebe, leitende Polymere oder Ähnliche aufgebracht wird, der mit reaktiven Präpolymeren derivatisiert wurde, um eine chemische Anbindung von Aktivmasse an Ableiter zu erhalten.

8. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 oder 7, bei welchem direkt oder nach physikalisch oder nach Anspruch 5 chemisch geartetem Aufbringen dieses Materials auf einen Ableiter Elektroden für elektrochemische Anwendungen wie elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, poröse Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien oder Li-Ionen-Batterien sowie ähnliche erzeugt werden.

9. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Pfropfreaktion mit reaktiven Gruppen eines Trägermaterials wie Kohlefaser-Matten und -Gewebe, metallische Folien, Metalloxide, leitender Gummi, Kohlepapiere und ähnliche stattfindet und zu einer verbesserten Haftung sowie Leitfähigkeit führt.

1/1

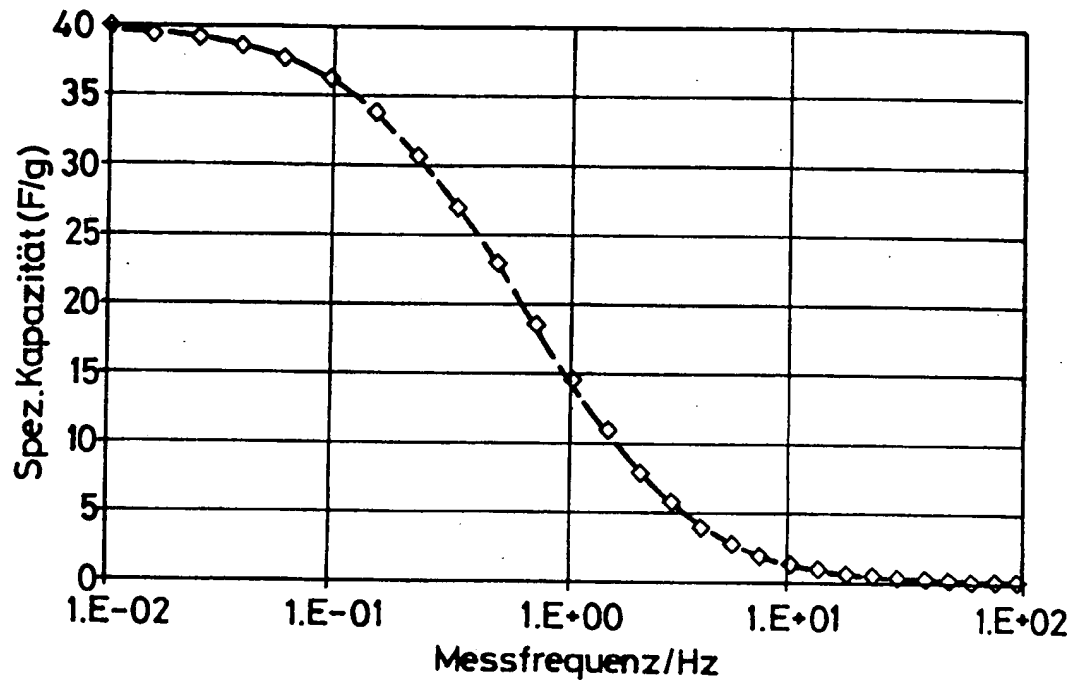


Diagramm 1

FIG.1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 00/00660

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01G9/00 H01G9/058 C08G18/10 C08G18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 635 581 A (CHIANG LONG Y ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 3, line 26 -column 6, line 25 figure 2; examples 8,9 ---	1
X	US 4 505 973 A (NEET THOMAS E ET AL) 19 March 1985 (1985-03-19) column 2, line 26 -column 3, line 31 example 1 ---	1,2
X	US 3 966 668 A (CAIN ALFRED R) 29 June 1976 (1976-06-29) column 1, line 16 -column 5, line 33; example 1 ---	1
A	--- -/--	2,3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2001

Date of mailing of the international search report

15/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 00/00660

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Section EI, Week 199318  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class V01, AN 1993-147127  XP002161862  &amp; JP 05 082396 A (ISUZU MOTORS LTD),  2 April 1993 (1993-04-02)  abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,6,8
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199111  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A25, AN 1991-077952  XP002161863  &amp; JP 03 025802 A (ZAIKEN KK),  4 February 1991 (1991-02-04)  abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,7-9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 00/00660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5635581 A	03-06-1997	EP 0716044 A JP 8183830 A DE 69417561 D DE 69417561 T	12-06-1996 16-07-1996 06-05-1999 15-07-1999
US 4505973 A	19-03-1985	NONE	
US 3966668 A	29-06-1976	NONE	
JP 5082396 A	02-04-1993	NONE	
JP 3025802 A	04-02-1991	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 00/00660

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01G9/00 H01G9/058 C08G18/10 C08G18/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01G C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 635 581 A (CHIANG LONG Y ET AL) 3. Juni 1997 (1997-06-03) Spalte 3, Zeile 26 -Spalte 6, Zeile 25 Abbildung 2; Beispiele 8,9 ---	1
X	US 4 505 973 A (NEET THOMAS E ET AL) 19. März 1985 (1985-03-19) Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 3, Zeile 31 Beispiel 1 ---	1,2
X	US 3 966 668 A (CAIN ALFRED R) 29. Juni 1976 (1976-06-29) ---	1
A	Spalte 1, Zeile 16 -Spalte 5, Zeile 33; Beispiel 1 ---	2,3
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2001

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section EI, Week 199318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V01, AN 1993-147127 XP002161862 &amp; JP 05 082396 A (ISUZU MOTORS LTD), 2. April 1993 (1993-04-02) Zusammenfassung ---</p>	1,6,8
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199111 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1991-077952 XP002161863 &amp; JP 03 025802 A (ZAIKEN KK), 4. Februar 1991 (1991-02-04) Zusammenfassung -----</p>	1,7-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 00/00660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5635581 A	03-06-1997	EP 0716044 A	12-06-1996
		JP 8183830 A	16-07-1996
		DE 69417561 D	06-05-1999
		DE 69417561 T	15-07-1999
US 4505973 A	19-03-1985	KEINE	
US 3966668 A	29-06-1976	KEINE	
JP 5082396 A	02-04-1993	KEINE	
JP 3025802 A	04-02-1991	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**